

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/062731 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 5/29, 13/615 町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 斎藤 昌夫 (SAITO, Masao) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県 徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00751
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-26260 2001 年 2 月 2 日 (02.02.2001) JP
特願2001-181724 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, CZ, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島 明雄 (KOJIMA, Akio) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県 徳山市 新宮
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ADAMANTANE COMPOUND

(54) 発明の名称: アダマンタン類の製造方法

(57) Abstract: A process for highly selectively producing an adamantane compound with a production apparatus made from inexpensive materials, without adversely influencing the natural environment. The process comprises isomerizing a tricyclic saturated hydrocarbon having 10 or more carbon atoms in the presence of a solid acid catalyst having a metal supported thereon to produce an adamantane compound, and is characterized in that a compound having an unsaturated bond is caused to coexist during the isomerization.

(57) 要約:

本発明は、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置によって選択性よくアダマンタン類を製造する方法に関するものであり、金属担持固体酸触媒の存在下に炭素数 10 以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行うことを特徴とする。

明 細 書

アダマンタン類の製造方法

技術分野

本発明は、アダマンタン類の製造方法に関する。さらに詳しくは、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置によって選択性よくアダマンタン類を製造する方法に関する。

背景技術

アダマンタン類は、潤滑剤や医薬など各種化学品の中間体として有用性の高い化合物である。このアダマンタン類を製造する方法として、一般に、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化する方法が採用されている。そして、この異性化反応に際しては、塩化アルミニウムが触媒として用いられてきた。

ところが、この異性化反応に塩化アルミニウムを触媒として使用する場合、原料化合物に対して、塩化アルミニウムを大量に用いる必要がある。しかも、この塩化アルミニウム触媒は、異性化反応の途上で重質分と錯体を形成することから、再使用することができない。したがって、大量の廃アルミニウムが生成し、その廃棄処理を行うに際して、自然環境に悪影響を及ぼすおそれ大きいという問題がある。このほか、塩化アルミニウムを触媒に用いると、得られるアダマンタン類が着色するため、生成物の再結晶処理や活性炭などによる脱色処理が必要になることから、後処理工程が煩雑になるという問題もある。

そこで、特公昭52-2909号公報や特公昭53-35944号公報においては、この異性化反応に用いる触媒として、陽イオン交換したゼオライトに、白金やレニウム、ニッケル、コバルトなど各種活性金属を担持

して得られた触媒を用いる方法が提案されている。しかしながら、これら金属担持触媒を用いて異性化反応を行う際に、塩化水素を共存させてアダマンタン類の収率向上を図るようにしていることから、この方法では、高価な耐腐食性の材料で構成された製造装置を用いる必要があるという難点がある。

このようなことから、自然環境に悪影響を及ぼすおそれがなく、かつ安価な材料を用いた製造装置で選択性よくアダマンタン類を製造することのできる方法の開発が要望されている。

本発明は、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置によって、選択性よくアダマンタン類を製造する方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行う方法によれば、上記目的が達成できることを見出し、これら知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行うことを特徴とするアダマンタン類の製造方法。

(2) 金属担持固体酸触媒における金属が、周期律表第8族～第10族に属する金属である前記(1)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(3) 周期律表第8族～第10族に属する金属が白金である前記(2)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(4) 金属担持固体酸触媒が、ゼオライトに周期律表第8族～第10族に属する金属を担持してなる触媒である、前記(1)～(3)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。

(5) 金属担持固体酸触媒が、Y型ゼオライトに白金を担持してなる固体酸触媒である、前記(1)～(4)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。

(6) 不飽和結合を有する化合物が、炭素－炭素二重結合を有する化合物である、前記(1)～(5)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。

(7) 炭素－炭素二重結合を有する化合物が、不飽和炭化水素である前記(6)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(8) 不飽和炭化水素が、芳香族炭化水素である前記(7)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(9) 不飽和炭化水素が、鎖状不飽和炭化水素である前記(7)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(10) 芳香族炭化水素が、ベンゼンである前記(8)に記載のアダマンタン類の製造方法。

(11) 鎖状不飽和炭化水素が、1－ヘキセンである前記(9)に記載のアダマンタン類の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

本発明は、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行う、アダマンタン類の製造方法である。本発明において製造することのできるアダマンタン類としては、アダマンタン構造を有する炭化水素であり、アダマンタンの

ほか、メチル基やエチル基などの低級アルキル基を有するアダマンタンのアルキル置換体が挙げられる。

そして、本発明において原料に用いる炭素数10以上の三環式飽和炭化水素としては、特に炭素数が10～15の三環式飽和炭化水素が好ましく、例えば、トリメチレンノルボルナン〔テトラヒドロジシクロペンタジエン〕、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1,2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレンなどが挙げられる。さらに、これら化合物のアルキル置換体、例えば9-メチルパーヒドロアントラセンなども好適なものとして挙げられる。

これら炭素数10以上の三環式飽和炭化水素は、ジシクロペンタジエンやアセナフテンなどの原料化合物を、公知の水素添加用触媒、例えば、ラネーニッケルや白金などの存在下に水素添加することにより容易に得ることができる。

つぎに、本発明において用いる触媒は、少なくとも1種の金属を担持させた金属担持固体酸触媒を用いる。この金属担持固体酸触媒における金属種としては、周期律表第8族～第10族に属する金属、さらに具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金が好適なものとして挙げられる。これら金属の中でも、特に白金を担持させた固体酸触媒が好ましい。また、これら金属を担持する固体酸としては、A型ゼオライト、L型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、ZSM-5などの各種ゼオライト、シリカアルミナ、アルミナ、ヘテロポリ酸などの金属酸化物が好適なものとして挙げられる。これら固体酸の中でも、X型ゼオライトやY型ゼオライトが特に好ましい。

そして、このゼオライトを担体として金属担持固体酸触媒を製造する方法については、少なくとも1種の金属をイオン交換法または含浸法によっ

てゼオライトに担持することにより、製造することができる。ここで、イオン交換法による場合、上記金属の金属塩または金属錯塩水溶液をゼオライトに接触させ、ゼオライト中のカチオンサイト (H^+ , NH_4^+ など) をイオン交換し、乾燥した後、焼成することにより得ることができる。また、含浸法による場合、上記の金属塩または金属錯塩水溶液をゼオライトと混合した後、ロータリーエバポレーターなどを用いて蒸発乾固させて含浸担持することにより得ることができる。このようにして得られる触媒の形態は、粉末状、粒状のいずれであってもよい。

本発明の方法においては、このようにして製造された金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化するに際して、不飽和結合を有する化合物の併存下にこの異性化反応を行うのであるが、この不飽和結合を有する化合物の中でも、炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましい。このような炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素；フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルアルコール、アニソールなどの含酸素芳香族化合物；アニリン、ニトロベンゼンなどの含窒素芳香族化合物；クロルベンゼン、プロモベンゼンなどの含ハロゲン芳香族化合物；プロピレン、ブテン類、ブタジエン、ペンテン類、ヘキセン類などの鎖状不飽和炭化水素およびジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、ノルボルネンなどの脂環式不飽和炭化水素が挙げられる。

これら炭素-炭素二重結合を有する化合物の中でも、芳香族炭化水素および鎖状不飽和炭化水素は、三環式飽和炭化水素の異性化反応におけるアダマンタン類の選択性の向上効果が大きいことから好ましいものである。さらに、この芳香族炭化水素の中でも特にベンゼンが好ましく、また、鎖状不飽和炭化水素の中でも特に1-ヘキセンが好ましい。

そして、これら不飽和結合を有する化合物の添加割合は、原料の炭素数

10以上の三環式飽和炭化水素に対して、質量比において、不飽和結合を有する化合物：三環式飽和炭化水素を1：1000～2：1、好ましくは1：100～1：1、さらに好ましくは1：30～1：3である。それは、この不飽和結合を有する化合物の添加割合が1：1000未満であると、反応生成物中のアダマンタン類の選択率の向上効果が充分に得られなくなり、また、この不飽和結合を有する化合物の添加割合が2：1を超えると、反応性の低下を招くからである。

つぎに、この金属担持固体酸触媒を用いて、不飽和結合を有する化合物の併存下に炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化する際の反応条件については、反応温度は150～500℃、好ましくは200～400℃であり、反応圧力は常圧もしくは加圧下に行えばよい。また、この場合の反応形式は、流通式反応器を用いてもよいし、回分式反応器を用いてもよい。そして、回分式で行う場合、反応時間は1～50時間である。そして、この反応は水素の共存下に行うのがアダマンタン類の収率向上の点から好ましい。さらに、この反応に用いた触媒を再生する場合には、空気中において、350～550℃の温度で焼成して再活性化する方法を採用することができる。

つぎに、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例1]

(1) 金属担持固体酸触媒の調製

ナトリウムイオン交換されたY型ゼオライトの粉末235gを純水2000g中に投入し、攪拌して懸濁スラリーとした後、これに希薄な硝酸を加えてpHを5.5に調整した。ついで、この懸濁スラリーを攪拌しながら、これに、硝酸ランタン6水和物 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 246gを温水500gに溶解した溶液を徐々に添加し、この混合液を90℃に加熱して30分間保持した後、脱水ろ過洗浄した。ついで、得られた固体を110℃において1晩乾燥し、粉碎後、空气中600℃で3時間焼成した。

つぎに、得られた焼成物を純水 2000 g 中に加えて攪拌し、その懸濁液に硫酸アンモニウム 228 g を加え、95℃において30分間攪拌し、脱水ろ過洗浄した。さらに、これら一連のイオン交換操作を再度繰返し行った後、得られた脱水ろ過洗浄品を110℃において、一晚乾燥した。

つぎに、上記で得られた脱水ろ過洗浄品を粉砕し、510℃のスチーミング雰囲気下で30分間処理した。ついで、このスチーミング処理品を純水 2000 g に懸濁し、これに濃度 25 質量%の硫酸 32 g をゆっくり加えて、95℃において30分間攪拌した後、脱水ろ過洗浄した。さらに、この脱水ろ過洗浄品を純水 2000 g に懸濁し、これに濃度 1.71 質量%の塩化テトラアンミン白金水溶液 180 g を加えて、60℃において30分間攪拌した後、脱水ろ過洗浄した。そして、得られた脱水ろ過洗浄品を110℃において一晚乾燥した後、粉砕することにより、白金担持量 0.87 質量%の Pt 担持 La 含有 USY ゼオライト触媒を得た。

(2) アダマンタンの製造

内径 14 mm のステンレス製反応管に、上記 (1) で得られた Pt 担持 La 含有 USY ゼオライト触媒 4 g を充填し、空気気流下に 300℃において3時間焼成した。ついで、反応系を窒素ガスにより置換した後、常圧で水素ガス気流下に 300℃において3時間の水素還元処理をした。

つぎに、この反応管に、不飽和結合を有する化合物としてベンゼンを 10 質量%含有するトリメチレンノルボルナンと水素ガスを供給し、反応温度 250℃、反応圧力 2 MPa、 $WHSV = 2.1 \text{ h}^{-1}$ 、水素ガス：トリメチレンノルボルナンのモル比 = 2 の条件下に、連続的にトリメチレンノルボルナンの異性化反応を行った。

そして、反応管への原料の供給開始から 50 時間後の反応生成物について、トリメチレンノルボルナンの転化率およびアダマンタンの選択率を、下記の式により算出した。

$$\text{TMN転化率} = \left[1 - \frac{\text{反応後のTMNの質量}}{\text{反応前のTMNの質量}} \right] \times 100$$

$$\text{アダマンタン選択率} = \frac{\text{生成したアダマンタンの質量}}{(\text{反応前のTMN質量}) - (\text{反応後のTMN質量})} \times 100$$

なお、上記式中のTMNは、トリメチレンノルボルナンを示す。この結果、ここでのトリメチレンノルボルナンの転化率は22.4質量%であり、アダマンタンの選択率は25.6質量%であった。これら結果を第1表に示す。

〔比較例1〕

原料として、不飽和結合を有する化合物の添加されていないトリメチレンノルボルナンを用いた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

〔実施例2〕

反応圧力を4MPaに変更した他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

〔比較例2〕

原料として、不飽和結合を有する化合物の添加されていないトリメチレンノルボルナンを用い、かつ反応圧力を4MPaに変更した他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

〔実施例3〕

不飽和結合を有する化合物として1-ヘキセンを10質量%含有するトリメチレンノルボルナンを原料に用いた他は、実施例2と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

第 1 表

| 実施例 比較例 | 反応系への添加物 (質量%) | 反応圧力 (MPa) | トリメチレン ノルボルナン の転化率 (%) | アダマンタン の選択率 (%) |
|------------|-------------------|---------------|------------------------------|-----------------------|
| 実施例 1 | ベンゼン (10%) | 2 | 22.4 | 25.6 |
| 比較例 1 | — | 2 | 22.1 | 15.5 |
| 実施例 2 | ベンゼン (10%) | 4 | 63.6 | 18.8 |
| 比較例 2 | — | 4 | 62.9 | 12.8 |
| 実施例 3 | 1-ヘキセン (10%) | 4 | 62.8 | 17.2 |

産業上の利用分野

本発明によれば、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ塩化水素などの腐食性物質を使用しないので安価な材料を用いた製造装置によって、選択性よくアダマンタン類を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 金属担持固体酸触媒の存在下に炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行うことを特徴とするアダマンタン類の製造方法。
2. 金属担持固体酸触媒における金属が、周期律表第8族～第10族に属する金属である請求項1に記載のアダマンタン類の製造方法。
3. 周期律表第8族～第10族に属する金属が白金である請求項2に記載のアダマンタン類の製造方法。
4. 金属担持固体酸触媒が、ゼオライトに周期律表第8族～第10族に属する金属を担持してなる触媒である、請求項1～3のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。
5. 金属担持固体酸触媒が、Y型ゼオライトに白金を担持してなる固体酸触媒である、請求項1～4のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。
6. 不飽和結合を有する化合物が、炭素-炭素二重結合を有する化合物である、請求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン類の製造方法。
7. 炭素-炭素二重結合を有する化合物が、不飽和炭化水素である請求項6に記載のアダマンタン類の製造方法。
8. 不飽和炭化水素が、芳香族炭化水素である請求項7に記載のアダマンタン類の製造方法。
9. 不飽和炭化水素が、鎖状不飽和炭化水素である請求項7に記載のアダマンタン類の製造方法。
10. 芳香族炭化水素が、ベンゼンである請求項8に記載のアダマンタン類の製造方法。
11. 鎖状不飽和炭化水素が、1-ヘキセンである請求項9に記載のアダマンタン類の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C5/29, C07C13/615

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C5/22-5/31, C07C13/615

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 4-202143 A (Kawasaki Steel Corp.), 22 July, 1992 (22.07.92), Claims 4, 5 (Family: none) | 1-11 |
| A | JP 60-246333 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 December, 1985 (06.12.85), (Family: none) | 1-11 |
| A | US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu), 16 March, 1976 (16.03.76), & JP 49-133362 A & JP 50-32154 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A | 1-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2002 (19.04.02)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C5/29, C07C13/615

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C5/22-5/31, C07C13/615

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 4-202143 A (川崎製鉄株式会社) 1992. 07. 22, 請求の範囲4および5 (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | JP 60-246333 A (出光興産株式会社) 1985. 12. 06 (ファミリーなし) | 1-11 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 02

国際調査報告の発送日

14.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | US 3944626 A (HONNA, Kosaku; SHIMIZU, Nobuaki; KURISAKI, Konomu) 1976. 03. 16. & JP 49-133362 A & JP 50-32154 A & DE 2419620 A1 & FR 2227247 A1 & GB 1407960 A & CH 599078 A | 1-11 |